

**Addition of aluminium alkyl for improved metallocene catalyst.**

Patent Number: 案 EP0426638, A3, B1  
Publication date: 1991-05-08  
Inventor(s): EWEN JOHN A (US); ELDER MICHAEL J (US)  
Applicant(s): FINA TECHNOLOGY (US)  
Requested Patent: 案 JP3207704  
Application Number: EP19900870175 19901009  
Priority Number (s): US19890419222 19891030  
IPC Classification: C08F4/602; C08F4/608; C08F10/00  
EC Classification: C08F10/00  
Equivalents: CA2027122, CN1037685B, CN1037686B, CN1051365, CN1111641, DE69026679D, ES2086397T, JP2939321B2, KR196613

**Abstract**

The invention is for a catalyst system for polymerization of olefins using an ionic metallocene catalyst with aluminum alkyl. The metallocene catalyst is an ion pair formed from a neutral metallocene compound and an ionizing compound. The invention can be used in any method of producing ionic metallocene catalyst. Use of aluminum alkyl with an ionic metallocene catalyst eliminates the need for using methylaluminoxane (MAO). Catalysts produced by the method of this invention have high activity. The invention reduces catalyst poisons which cause low activity, no activity or uncontrolled polymerizations. Polymerizations using this catalyst system are reproducible and controllable.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-207704

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月11日

C 08 F 10/00  
C 07 F 17/00  
C 08 F 4/602

M F G

8619-4H  
8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合触媒

⑯ 特 願 平2-288600

⑰ 出 願 平2(1990)10月29日

優先権主張 ⑱ 1989年10月30日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 419222

㉑ 発 明 者 ジョン・ユーエン アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケントウ  
ツドアベニュー 16615

㉒ 発 明 者 マイケル・ジェイ・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストー  
ンレツジ706

㉓ 出 願 人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボック  
ス 410

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1. 【発明の名称】

オレフィン重合触媒

2. 【特許請求の範囲】

1. a) アルミニウムアルキルをオレフィンと  
混合し、

b) メタロセン触媒を製造し、

c) この触媒をアルミニウムアルキル-オ  
レフィン混合物と混合する、但し

アルミニウムアルキルが一般式

$AlR_3$

【式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アル  
キル、アルコキシ又はアリアルであり、但し  
各Rは同一でも異なつてもよく且つ少くとも  
1つのRはアルキルである】

のものであり、またメタロセンが中性メタロセン  
化合物及びイオン化合物から生成されるイオン  
対である、

ことを含んでなるオレフィンの重合法。

2. a) メタロセン触媒、及び

b) アルミニウムアルキル、

を含んでなり、但し

アルミニウムアルキルが一般式

$AlR_3$

【式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アル  
キル、アルコキシ又はアリアルであり、但し  
各Rは同一でも異なつてもよく且つ少くとも  
1つのRはアルキルである】

のものであり、またメタロセン触媒が一般式

$[Cp_pMR^*p_{-1}]^+[A]^-$

【式中、 $[Cp_pMR^*p_{-1}]^+$ はメタロセンカチオン  
であり、但しCpはシクロペンタジエニル又  
は置換シクロペンタジエニルであり、各Cp  
は同一でも異なつてもよく、Mが第III、IV、  
V又はVI族の金属であり、R<sup>\*</sup>はヒドリド、  
ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であ  
り、各R<sup>\*</sup>は同一でも異なつてもよく、但し  
1つのR<sup>\*</sup>だけはヒドリドであり、pが1~  
4であり、そして[A]<sup>-</sup>はアニオンである】

のイオン対である、

ことを含んでなる触媒系。

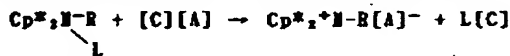
### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、一般に改良された触媒系及び特にアルミニウムアルキルを添加することによるオレフィンの重合のための改良されたメタロセン触媒系及びそのような触媒の使用法に関する。

要するに本発明は、イオン性メタロセン触媒をアルミニウムアルキルと共に用いるオレフィンの重合に対する触媒系に関するものである。メタロセン触媒は中性メタロセン化合物及びイオン化合物から生成されるイオン対である。本発明はイオン性メタロセン触媒を製造するいずれかの方法で 사용할ことができる。アルミニウムアルキルをイオン性メタロセン触媒と共に用いると、メチルアルミノキサン(MAO)を用いる必要性がなくなる。本発明の方法で製造される触媒は高活性である。本発明は低活性、無活性又は制御できない重合を引き起こす触媒毒を減ずる。本触媒系を用いる重合は再現性があり、制御することができる。

反復単位の立体配置が規則的でない重合体はアタクチック重合体である。商業的な用途において、典型的にはアタクチック重合体のある割合はアイソタクチック形を含んで製造される。

オレフィンの重合は基本的にはチーグラ-ナツタ触媒を用いる。チーグラ-ナツタ触媒のある種はメチルアルミノキサンを共触媒とする第IV族のメタロセン化合物である。オレフィンの重合に対するチーグラ-ナツタ触媒が第IV族のメタロセン化合物をイオン性化合物と一緒にするることによつて製造しうることが示されている。



[式中、Cp-ペンタメチルシクロペンタジエニル、

M-第IV族金属

R-アルキル

L-配位子

[C]-カチオン

[A]-アニオン]

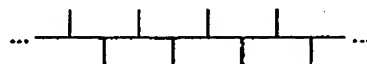
オレフィン、特にプロピレンは重合して種々の形態、即ちアイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのポリオレフィンを生成する。アイソタクチックポリプロピレンは、主に同一の立体配置の及び少しだけの無規則な短い反転の反復単位を主鎖中に含む。アイソタクチックポリプロピレンは構造的に



として表現される。

アイソタクチックポリプロピレンは、非晶(非結晶)状態の重合体とかなり異なる結晶熔点及び他の望ましい物理性を有する非常に結晶性の重合体である。

シンジオタクチック重合体は主に正確に交互の立体異性体の単位を含み、構造的に



によつて表わされる。

得られる化合物は触媒として作用するメタロセンカチオンである。イオン性化合物のカチオン[C]はメタロセンと反応してイオン対を生成する。アニオン[A]は配位しておらず、或いはカチオンメタロセンと強くにだけ配位している。

次の反応は上記反応を行なうために使用された。  
1 電子酸化-この方法は「カチオン性ジシクロペンタジエニルジルコニウム(IV)アルキル錯体」、M.ボフマン(Bochmann)、L.M.ウィルソン(Wilson)、J.ケム・ソク・コミュン(Chem.Soc. Commun.)、1610~1611(1985)；「カチオン性アルキルビス(シクロペンタジエニル)チタニウム錯体」、M.ボフマン、L.ウィルソン(Wilson)、オルガノメタリックス(Organo metallics)、6、2556~2563(1987)；カチオン性アルキルビス(シクロペンタジエニル)チタン錯体における挿入反応、M.ボフマン(Bochmann)、L.ウィルソン(Wilson)、オルガノメタリックス、7、1147~1154(1987)によつて例示されている。

ヨーロッパ特許第277,003号は、ターナー (Turner) の、プロトン化法によつて製造される触媒についての研究に関する。ビス (シクロペンタジエニル) 金属化合物は、プロトンを供与しうるカチオン及び複数のホウ素原子を有するアニオンをもつ化合物と組合せられる。例えば次の反応はこの発明を例示する:

ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル + N,N-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (II) →  $[\text{Cp}_2\text{HfMe}] [\text{B}] + \text{CH}_4 + \text{N,N-ジメチルアニリン}$ .

但し  $[\text{B}]$  は 7,8-ジカルバウンデカボランである。

ヨーロッパ特許第277,004号は、ターナーの、プロトン化法によつて製造される触媒についての研究に関する。ビス (シクロペンタジエニル) 金属化合物は、金属化合物の配位子と不可逆的に反応するカチオン及び金属又は金属性イオンの周囲に複数の親油性基をもつアニオンを有する

イオン性化合物と一緒にされる。例えば次の反応がこの発明を例示する:

トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 + ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル →

$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}] [\text{BPh}_4] + \text{CH}_4 + \text{トリ (n-ブチル) N}$ .  
プロトン化反応の副生物はルイス塩基 (アミン) であり、そのいくつかはカチオンに配位することができ、従つて触媒活性を妨害する。出発物質は触媒毒となる特別なアミンが生成するのを避けるために注意深く選択しなければならない。

カルボニウムイオン化学—この方法は「多重金属—炭素結合」、R. R. シュロツク (Schrock)、P. R. シャープ (Sharp)、J. アム・ケム・ソク (Am. Chem. Soc.) 100 (8)、2389~2399 (1978年4月) に例示されている。カルボニウムイオン化学法及びプロトン化法の双方がもつ問題は、それらがオレフィン及び溶媒中に見出される塩基性不純物によつて被毒され、しばしば無制御の反応をもたらすことである。高い反応

温度 (100℃以上) と短い重合期間は、短い連鎖長と低分子量に帰結する。

メタロセン触媒は捕捉剤例えばメチルアルミノキサン (MAO) の不存在下に毒物に対して敏感である。重合は高濃度のカチオンを必要とし、しばしば無制御反応として停止し或いは重合体を全然生成しない。

従つて本発明の目的は、オレフィンの重合におけるメタロセン触媒の活性を改良する方法を提供することである。

また本発明の目的は、メタロセン触媒の活性を減ずる毒物の捕捉剤としてアルミニウムアルキルを使用することである。

更に本発明の目的は、プロトン化、カルボニウムイオン化学、又は一電子酸化法によつて作られる触媒のメタロセン触媒活性を改良するために、アルミニウムアルキルを使用することである。

更に本発明の目的は、メタロセン触媒系の価格を減ずることである。

更に本発明の目的は、プロピレンの重合におけ

る共触媒としてメチルアルミノキサン (MAO) を排除することである。

また本発明の目的は、メチルアルミノキサン触媒を用いずにオレフィンの重合を制御して行なうメタロセン触媒を製造することである。

これらの及び他の目的は、アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、メタロセン触媒を製造し、次いでこの触媒を、メチルアルミノキサン共触媒を用いずに、アルミニウムアルキル—オレフィン混合物と混合することによつて達成される。メタロセン触媒は中性メタロセン化合物及びイオン性化合物から生成せしめられるイオン対である。

本発明は、メチルアルミノキサン共触媒を使用しないオレフィンの重合法及びそのような方法に用いる触媒系に関する。アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、次いで中性メタロセン化合物のイオン化剤との混合によつて製造されるイオン性メタロセン触媒の存在下にこれを導入する。  
メタロセン : イオン性化合物 : アルミニウムアルキルのモル比は 0.5 : 1 : 0.5 ~ 5 : 1 : 35

0、好ましくは0.625:1:1.5~1:5:1:77、最も好ましくは1:1:1の範囲である。

メタロセン触媒の新規な合成法の一例において、イオン化イオン性化合物例えばトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレートを一一般式  $Cp_2MRp$  のメタロセンの中性メチル誘導体と混合して、次の反応を行なう:



但し  $Cp$  はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、 $M$  は第II、IV、V又はVI族の金属であり、 $R$  はヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、 $p$  は1~4グループであり、 $C^*$  はカルボニウム、オキソニウム、又はスルホニウムカチオンであり、 $A^*$  は配位していない或いはメタロセンのカチオンにゆるく配位しているだけであるアニオンを示し、そして  $[C^*][A^*]$  は活性プロトンを含まないイオン化剤である。各  $Cp$  は同一でも異なつてもよい。各  $R$  は同一でも異なつてもよい。 $M$  は好ましくは

ンは好ましくはプロピレンである。この方法は、本明細書に参考文献として引用される米国特許願第 号(代理人目録番号COS 574)に包含される。

触媒の合成法の他の例において、第1がプロトンと反応しうる置換基を少なくとも1つ含むメタロセンの中性メチル誘導体であり、そして第2がプロトンを提供しうるカチオン及び複数の親油性基及び金属の配位能体であるアニオンを有するイオン性化合物である2成分が使用される。アニオンはかさ高、易動性であり、2成分間の反応の結果として生成する金属カチオンを安定化しうる。カチオンによつて与えられるプロトンはメタロセンの配位子と反応する。活性な触媒は反応の直接的な生成物又は分解生成物として回収される。この上述した方法は本明細書に参考文献として引用されるヨーロッパ特許願第277,004号に開示される。

メタロセンの中性誘導体は一一般式



チタン、ジルコニウム、又はハフニウムである。 $R$  は好ましくは炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であり、最も好ましくはメチルである。 $Cp_2MRp$  は好ましくはエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル又はイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、最も好ましくはエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである。各反応物は配位しない或いはメタロセンカチオンにゆるくしか配位しない溶媒例えば塩化メチレン又はトルエン中に導入される。好適な溶媒はトルエンである。

同一の溶媒に別々に溶解した2つの反応物を一緒に窒素中で混合する。イオン化化合物はメタロセンをイオン化してイオン対を生成し、このメタロセンカチオンが触媒として働く。混合後、混合物を重合条件下にオレフィンに添加する。オレフィ

[式中、 $Cp$  はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各  $Cp$  は同一でも異なつてもよく、 $M$  は第II、IV、V又はVI族の金属であり、 $R'$  はヒドロカルビル基であり、各  $R'$  は同一でも異なつてもよく、そして  $p$  は1~3である]

のものである。 $M$  は好ましくはチタン、ジルコニウム又はハフニウム、最も好ましくはジルコニウムである。 $R'$  は好ましくは炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキルである。メタロセンの中性誘導体は好ましくはエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル又はエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルであり、最も好ましくはエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである。イオン性化合物は好ましくはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレートである。

触媒の合成法の他の例において、 $Cp$  がシクロ

ペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、Mが第III、IV、V又はVI族の金属であり、Xがハロゲンであり、そしてR<sup>+</sup>がアルキルである一般式  $Cp_pMR^+$ 、又は  $Cp_pMR^+X^-$  のメタロセンの中性誘導体、例えばシクロペンタジエニル金属化合物を、テトラフェニルボレート金属化合物と組合せる。X<sup>-</sup>又はR<sup>-</sup>はテトラフェニルボレート金属化合物の金属によつてメタロセンから引き抜かれ、一般式  $[Cp_pMR]^+ [BPh_4]^-$  のイオン対が生成する。ここに BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> はテトラフェニルボレートアニオンである。

アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、反応温度にもつていく。アルミニウムアルキルは、Rが炭素数6までのアルキルである一般式  $AlR_3$  のものであり、好ましくはトリメチルアルミニウム (TMA) 又はトリエチルアルミニウム (TEAL) であり、最も好ましくはトリエチルアルミニウムである。オレフィンはオレフィン類のいずれであつてもよいが、好ましくはプロピレン又はエチレンであり、最も好ましくはプロピレ

は炭素数10までのアリールである。Mは好ましくは第IV族の金属、例えばチタン、ジルコニウム及びハフニウムであり、最も好ましくはジルコニウム又はハフニウムである。メタロセンカチオンはエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルであり、最も好ましくはエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチルである。アニオンは好ましくはテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレートである。アルミニウムは上述の通りであり、好ましくはTMA又はTEAL、最も好ましくはTEALである。

次のメタロセン-イオン化剤の系をアルミニウムアルキルを添加して又は添加しないで評価した。

1.  $Et(Ind)_2ZrMe_2/[Ph_3C][BPh_4]$
2.  $Et(Ind)_2HfMe_2/[Ph_3C][BPh_4]$
3.  $Et(Ind)_2ZrMe_2/[Me_3PhN][BPh_4]$

ンである。アルミニウムアルキル及びオレフィンの混合物をメタロセン触媒と接触させる。触媒は上述の方法を含め、但しこれに限定されない公知の方法のいずれかによつて製造することができる。

触媒系は一般式



[式中、 $[Cp_pMR^+p-1]^+$  はメタロセンカチオンであり、但しCpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なつてもよく、Mが第III、IV、V又はVI族の金属であり、R<sup>+</sup>はヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各R<sup>+</sup>は同一でも異なつてもよく、但し1つのR<sup>+</sup>だけはヒドリドであり、pが1-4であり、そして[A]<sup>-</sup> はアニオンである]のイオン性メタロセン触媒である。R<sup>+</sup>は好ましくはヒドロカルビル基、例えば炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール、又はアリールアルキルであり、最も好ましくは炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或い

4.  $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2/[Ph_3C][BPh_4]$
5.  $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2/[Ph_3C][BPh_4]$
6.  $Et(H_4Ind)_2ZrMe_2/[Me_3PhN][BPh_4]$

$Et(Ind)_2ZrMe_2$  はエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

$iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$  はイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

$Et(H_4Ind)_2ZrMe_2$  はエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、

$[Ph_3C][BPh_4]$  はトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレート、そして $[Me_3PhN][BPh_4]$  はN,N-ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレートである。

本発明を一般的に記述してきたが、次の実施例は本発明の特別な例として且つその実施と利点を示すために与えられる。従つて実施例は例示のために与えられ、いずれの場合にも本明細書又は特許請求の範囲を限定する意図をもたないことが理

解される。

#### グループ 1:

##### 実施例 I

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート 100 mg をトルエン 10 ml に溶解した。Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 60 mg をトルエン 10 ml に溶解した。この 2 つの溶液を室温で 5 分間一筋に混合した。

反応器の温度を 50 °C に設定し、プロピレン 1 l をポンプで反応器中へ送入した。触媒混合物を、各端にボールバルブを備えた 40 ml のステンレス鋼製ポンペに添加した。プロピレン 400 ml をポンプを通して反応器にポンプで送入した。反応器の温度は 50 °C のまゝであり、反応器の内容物を 60 分間攪拌した。重合反応の終りに、反応器を冷却し、未反応のプロピレンを反応器から放出させた。

反応生成物を真空下に約 40 °C で 12 時間乾燥した。次いで重合体を秤量し、融点について分析した。融点は示差掃査熱量計 (DSC) によつた。

0 ml のステンレス鋼製ポンペに添加した。プロピレン 400 ml を、ポンプを通してポンプで反応器に送入した。反応器の温度は 70 °C のまゝであり、反応器の内容物を 60 分間攪拌した。重合の終りに、反応器を冷却し、未反応のプロピレンを反応器から放出させた。

反応器の生成物を真空下に約 40 °C で 12 時間乾燥させた。次いで重合体を秤量し、融点に関して分析した。融点は示差掃査熱量計 (DSC) によつた。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 V

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.33 ミリモルを用い且つ反応器の内容物を 10 分間攪拌することによつて実施例 I の方法を繰返した。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 VI

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.33 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート 50 mg 及び Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 30 mg を用いる以外実施例 I の

結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 II

反応器の内容物を 30 分間攪拌する以外実施例 I の方法に従つた。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 III

反応器の内容物を設定温度 70 °C にする以外実施例 I の方法に従つた。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 IV

トリメチルアルミニウム (TMA) 0.32 ミリモルをトルエン 5 ml に溶解し、2 ml のジッパークレーブ (Zipperclave) 反応器に窒素 5 psig で添加した。反応器の温度を 70 °C に設定し、プロピレン 1 l をポンプで反応器に送入した。混合物を 1200 rpm で 10 分間攪拌した。

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート 100 mg をトルエン 10 ml に溶解した。Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 60 mg をトルエン 10 ml に溶解した。この 2 つの混合物を室温で一筋に 5 分間攪拌した。

触媒混合物を、各端にボールバルブを備えた 4

方法に従つた。反応器の内容物を 5 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 VII

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.33 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート 16 mg 及び Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 10 mg を用いる以外実施例 I の方法に従つた。反応器の内容物を 10 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 VIII

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.66 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート 8 mg 及び Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg を用いる以外実施例 I の方法に従つた。反応器の内容物を 60 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

##### 実施例 IX

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.66 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート 8 mg 及び

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 1.25 mgを用いる以外実施例Ⅱの方法に従った。反応器の内容物を60分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例Ⅹ

トリエチルアルミニウム(TEAL) 0.66ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート8 mg及びEt(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mgを用いる以外実施例Ⅱの方法に従った。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例Ⅺ

トリエチルアルミニウム(TEAL) 0.66ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート8 mg及びEt(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mgを用いる以外実施例Ⅱの方法に従った。反応器の内容物を40分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例Ⅻ

トリエチルアルミニウム(TEAL) 0.33ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 4 mg、トリエチルアルミニウム0.99ミリモル、そして反応時間30分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅢ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 2.4 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリモル、そして反応時間30分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅣ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 2.4 mg、トリエチルアルミニウム2.00ミリモル、そして反応時間30分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### グループ2:

##### 実施例ⅩⅤ

Et(Ind)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> 2.0 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 8.0 mg、トリエチルアルミニウム0.42ミリモル、そして反応時間30分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

(ペンタフルオルフエニル)ボロネート8 mg及びEt(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 5 mgを用いる以外実施例Ⅱの方法に従った。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅥ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 8 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリモル、そして反応時間20分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅦ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 8 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリモル、そして反応時間60分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅧ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 4 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリモル、そして反応時間30分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅨ

#### グループ3:

##### 実施例ⅩⅩ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Me<sub>2</sub>PhN][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 7 mg、そして反応時間60分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅪ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Me<sub>2</sub>PhN][BPh<sub>4</sub>]<sup>\*</sup> 7.0 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリモル、そして反応時間5分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅫ

トリエチルアルミニウム(TEAL) 0.66ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネート7.0 mg及びEt(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mgを用いる以外実施例Ⅱの方法に従った。反応器の内容物を25分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅢ

トリエチルアルミニウム(TEAL) 0.66ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ



キス(ペンタフルオルフェニル)ボロネート  
3.5 mg及びEt(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 1.25 mgを用いる以  
外実施例Ⅱの方法に従った。反応器の内容物を  
30分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅩⅣ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 1.25 mg、[Me<sub>2</sub>PhN][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
3.5 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリモ  
ル、そして反応時間60分を用いて実施例Ⅱの方  
法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### 実施例ⅩⅩⅤ

Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 0.625 mg、[Me<sub>2</sub>PhN][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
1.75 mg、トリエチルアルミニウム0.66ミリ  
モル、そして反応時間60分を用いて実施例Ⅱの  
方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### グループ4:

##### 実施例ⅩⅩⅥ

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 40 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
60 mg、及び反応時間60分を用いて実施例Ⅰの  
方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅦ

Et(H,Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 15 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>] 30  
mg、及び反応時間60分を用いて実施例Ⅰの方法  
を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅧ

Et(H,Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 20 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>] 40  
mg、及び反応時間60分を用いて実施例Ⅰの方法  
を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅨ

Et(H,Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 20 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>] 40  
mg、及び反応時間5分を用いて実施例Ⅰの方法を  
繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅩ

Et(H,Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
8.0 mg、TEA 0.06ミリモル及び反応時  
間60分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結  
果を第Ⅰ表に示す。

#### グループ6:

##### 実施例ⅩⅩⅩⅤ

Et(H,Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 50 mg、[Me<sub>2</sub>PhN][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
40 mg、及び反応時間120分を用いて実施例Ⅱ

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 60 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
100 mg、及び反応時間60分を用いて実施例Ⅰ  
の方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅩⅥ

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 60 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
100 mg、トリエチルアルミニウム0.16ミリ  
モル及び反応時間30分を用いて実施例Ⅱの方法  
を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅩⅦ

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 60 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
100 mg、トリエチルアルミニウム0.48ミリ  
モル及び反応時間60分を用いて実施例Ⅱの方法  
を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅩⅧ

iPr(Cp-1-Flu)ZrMe<sub>2</sub> 20 mg、[Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
60 mg、トリエチルアルミニウム0.16ミリモ  
ル及び反応時間60分を用いて実施例Ⅰの方法を  
繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

#### グループ5:

##### 実施例ⅩⅩⅩⅨ

の方法を繰返した。結果を第Ⅰ表に示す。

##### 実施例ⅩⅩⅩⅩⅦ

Et(H,Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.9 mg、[Me<sub>2</sub>PhN][BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>]  
9.2 mg、TEA 0.66ミリモル及び反応時  
間60分を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。結  
果を第Ⅰ表に示す。

次の結果は本発明の方法による上述した実験か  
らのものである。

表 1 続

実験番号	触媒 Pモル(%)	イオン化剤 Pモル(%)	AG-アルキル シリセル	反応時間 分
	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	[Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]		
1	159(60)	109(100)	0	60
2	159(60)	109(100)	0	30
3	159(60)	109(100)	0	60
4	159(60)	109(100)	TMA 0.32	60
5	159(60)	109(100)	TEA 0.33	10
6	80(30)	54(50)	0.33	5
7	26.5(18)	17.3(18)	0.33	10
8	8.63(2.6)	8.64(8)	0.66	60
9	3.36(1.25)	8.64(8)	0.66	60
10	8.63(2.5)	8.64(8)	0.66	30
11	8.63(2.5)	8.64(8)	0.66	40
12	13.3(5)	8.6(8)	0.33	30
13	13.3(5)	8.64(8)	0.66	30
14	8.63(2.5)	8.64(8)	0.66	60
15	8.63(2.5)	4.3(4)	0.66	30
16	8.63(2.5)	4.3(4)	0.99	30
17	8.63(2.5)	26(24)	0.66	30
18	8.63(2.5)	26(24)	2.00	30
19	Zr(Ind) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	[Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]	TMA 0.42	30
20	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	[Me <sub>2</sub> Ph][BPh <sub>4</sub> ]		
21	5.6(2.5)	8.7(7.0)	0	60
22	6.6(2.5)	8.7(7.0)	TEA 0.66	5
23	6.6(2.5)	8.7(7.0)	0.66	25
24	3.3(1.25)	4.35(3.5)	0.66	30
25	3.3(1.25)	4.35(3.5)	0.66	60
26	1.65(0.625)	2.175(1.75)	0.66	60
27	IPr(Cp) <sub>2</sub> -Flu <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	[Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]		
28	102(40)	65(60)	0	60
29	154(60)	109(100)	0	60
30	154(60)	109(100)	TMA 0.18	60
31	154(60)	109(100)	0.48	60
32	51(20)	85(60)	0.18	60
33	Et(H <sub>2</sub> Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	[Ph <sub>3</sub> C][BPh <sub>4</sub> ]		
34	40(15)	33(30)	0	60
35	53(20)	44(40)	0	60
36	80(30)	67(60)	0	5
37	7(2.5)	8.8(8.0)	TEA 0.66	60
38	Et(H <sub>2</sub> Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	[Me <sub>2</sub> Ph][BPh <sub>4</sub> ]		
39	133(50)	44(40)	0	120
40	7(2.5)	10(9.2)	TEA 0.66	60

実験番号 重合温度(℃) 収量(g) 融点(℃)

1	50	19	137
2	50	11	125
3	70	8	126
4	70	270	124
5	70*	340	126
6	70*	432	溶解せず
7	70*	260	118
8	70	319	129
9	70	89	132
10	70	117	
11	70*	377	131
12	70	22	132
13	70	51	131
14	70*	357	127
15	70	9	132
16	70	11	134
17	70	149	131
18	70	62	130
19	70	51	131

20	70	-	-
21	70*	106	125
22	70*	405	127
23	70*	434	127
24	70	385	131
25	70	253	131
26	80	2	-
27	70	51	-
28	70*	284	116
29	70*	268	117
30	70*	156	116
31	50	2	142
32	50	35	138
33	120	70	127
34	70	154	115
35	50	50	133
36	70	116	116

\* 発熱：反応温度が10℃以上だけ上昇。

本発明によつて記述した方法は、オレフィンの重合における触媒として使用される。本発明による触媒の製造法は、高活性を有する触媒を生成し、そして触媒活性を禁止しうる副生物を減ずる。この新規な合成法は触媒活性を禁止する溶液中に見出される触媒毒を減ずる。

アルミニウムアルキルのイオン性メタロセン触媒系への添加は、再現性のある、制御しうる、高効率の重合反応をもたらすことが発見された。アルキルアルミニウムの添加は触媒毒に対する補足剤を提供する。添加されるアルミニウムアルキルは比較的少量であり、またアルミニウムアルキルは比較的安価である。メタロセンカチオン／アルミニウムアルキルの組合せは、カチオン単独よりも良好な触媒系をもたらし、一貫して高活性を提供する。

明らかに本発明の多くの改良及び変化は上記の教示を参考にして可能である。それ故に特許請求の範囲内において、本発明は本明細書に特に記述したもの以外にも実施しうることを理解すべきで

3. メタロセン：イオン化化合物：アルミニウムアルキルのモル比が0.5 : 1 : 0.5 ~ 5 : 1 : 350の範囲にある上記2の方法。

4. メタロセン：イオン化化合物：アルミニウムアルキルのモル比が0.625 : 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1 : 77の範囲にある上記3の方法。

5. メタロセン：イオン化化合物：アルミニウムアルキルのモル比が1 : 1 : 1である上記4の方法。

6. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウム又はトリメチルアルミニウムからなる群から選択される上記5の方法。

7. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウムである上記6の方法。

8. 触媒が

a) イオン化イオン性化合物をメタロセンの中性メチル誘導体と混合し、そして

b) イオン化イオン性化合物とメタロセンの中性メチル誘導体を接触させてイオン対を生成せしめ、このメタロセンカチオンを触媒

ある。

本発明の特徴及び態様は以下の通りである：

1. a) アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、

b) メタロセン触媒を製造し、

c) この触媒をアルミニウムアルキル-オレフィン混合物と混合する、但し

アルミニウムアルキルが一般式

$AlR_3$

[式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリアルであり、但し各Rは同一でも異なつてもよく且つ少くとも1つのRはアルキルである]

のものであり、またメタロセンが中性メタロセン化合物及びイオン化化合物から生成されるイオン対である、

ことを含んでなるオレフィンの重合法。

2. Rが炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或いは炭素数10までのアリアルである上記1の方法。

として作用させる、

ことを含んでなる工程によつて製造される、但しメタロセンの中性誘導体が一般式

$Cp_2MR^*p$

[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なつてもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、R\*はヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なつてもよく、但し1つのR\*だけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

イオン化イオン性化合物が活性プロトンを含むせず且つカルボニウム、オキソニウム又はスルホニウムカチオンを含み、そして

イオン化イオン性化合物がメタロセン化合物に配位せず又はゆるくしか配位せず且つ化学的にメタロセン化合物と反応しない、

上記1の方法。

9. オレフィンがプロピレンである上記8の方法。

10. Rが炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール及びアリールアルキルからなる群から選択される上記7の方法。

11. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記10の方法。

12. Mがハフニウム又はジルコニウムである上記11の方法。

13. メタロセンの中性メタル誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記12の方法。

14. イオン化イオン性化合物がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)

の方法。

16. オレフィンがプロピレンである上記15の方法。

17. メタロセンの中性メタル誘導体が一般式  

$$Cp_2MR'p$$

[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、各Cpは同一でも異なつてもよく、Mは第II、IV、V又はVI族の金属であり、R'はヒドロカルビル基であり、各R'は同一でも異なつてもよく、そしてpは1-3である]

のものである上記16の方法。

18. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記17の方法。

19. Mがジルコニウムである上記18の方法。

20. R'が炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール及びアリールアルキルからなる群から選択される上記7の方法。

ル) ボロネートである上記13の方法。

15. 触媒が

a) 適当な溶媒又は希釈剤中において、プロトンと反応しうる少くとも1つの置換基を含有し且つチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される金属を含むメタロセンの中性メチル誘導体からなる少くとも1つの第1の化合物及びプロトンを提供しうるカチオン及び2つの化合物間での反応の結果として生成するアニオンを含んでなる少くとも1つの第2の化合物を一緒にし、

b) 第2の化合物のカチオンによつて提供されるプロトンを第1の化合物の配位子と反応させるのに十分な期間工程a)での接触を維持し、そして

c) 活性触媒を、工程b)からの直接的な生成物として或いは直接的な生成物の1つ又はそれ以上の分解生成物として回収することを含んでなる工程によつて製造される上記1

21. メタロセンの中性メタル誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル及びエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記10の方法。

22. 第1の化合物がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルである上記21の方法。

23. 第2の化合物がN,N-ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボロネートである上記22の方法。

24. 触媒が

a) 一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル基であり、Mは第II、IV、V又はVI族の金属であり、Xはハロゲンであり、そしてR''はアルキルである]

のシクロペンタジエニル金属化合物を、テトラフルオフェニルボレート金属化合物と一緒にし、

b) テトラフルオフェニルボレート金属化合物の金属

によるシクロペンタジエニル金属化合物からの $X^-$ 又は $R^-$ イオンの引き抜きを可能にするのに十分な期間工程a)での接触を維持し、そして

c) 一般式



のイオン対を生成せしめる、

ことを含んでなる工程によつて製造される上記1の方法。

25. a) メタロセン触媒、及び

b) アルミニウムアルキル、

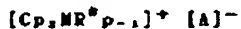
を含んでなり、但し

アルミニウムアルキルが一般式



[式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、但し各Rは同一でも異なつてもよく且つ少くとも1つのRはアルキルである]

のものであり、またメタロセン触媒が一般式



上記27の触媒。

29. メタロセンの中性メチル誘導体がエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記28の触媒。

30. イオン化イオン性化合物がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオルフエニル)ボロネートである上記29の触媒。

31. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウム又はトリメチルアルミニウムからなる群から選択される上記30の触媒。

32. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウムである上記31の触媒。

特許出願人 フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平 吉



[式中、 $[Cp_pMR^p]^{+}$ はメタロセンカチオンであり、但しCpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なつてもよく、Mが第II、IV、V又はVI族の金属であり、 $R^p$ はヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各 $R^p$ は同一でも異なつてもよく、但し1つの $R^p$ だけはヒドリドであり、pが1~4であり、そして $[A]^{-}$ はアニオンである]

のイオン対である、

ことを含んでなる触媒系。

26. Rが炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール及びアリールアルキルからなる群から選択される上記13の触媒。

27. Rが炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或いは炭素数10までのアリールである上記26の触媒。

28. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である